

熊本大学学術リポジトリ

Kumamoto University Repository System

Title	クロロホルム蒸気通気による水溶液中の疎水性溶質のポリテトラフルオロエチレンフィルム表面への濃縮
Author(s)	実政, 勲; 枋原, 拓夫; 出口, 俊雄
Citation	分析化学, 39(4): 239-244
Issue date	1990-04-05
Type	Journal Article
URL	http://hdl.handle.net/2298/10996
Right	社団法人日本分析化学会

クロロホルム蒸気通気による水溶液中の疎水性溶質の ポリテトラフルオロエチレンフィルム表面への濃縮

実 政 勲[®], 杉原 拓夫, 出口 俊雄*

(1989年3月7日受理)

水に溶けている無電荷金属錯体及び多環芳香族炭化水素をポリテトラフルオロエチレン(テフロン)製フィルムの表面に濃縮する方法を提案した。クロロホルム(10 ml)を入れた試験管と試料水溶液(約500 ml)を入れたガラス製筒型分液漏斗を空気ポンプを組み込んで連結する。水面にテフロン製シールテープ(厚さ0.1 mm, 幅1.3 cm)を浮かべ、クロロホルム蒸気を一定時間、水中に通気・循環する。水相を分液漏斗から排出させ、分液漏斗壁及びテープを5 mlのクロロホルムで洗浄し溶質を溶離する。鉄(III)-8-キノリノール(オキシシ)錯体では、10及び20 cm長のテープ共存下1時間の通気で、それぞれ89及び96%が漏斗壁とテープからの合計として回収された。ニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体では、長さ10 cmテープ共存下1時間の通気で32%しか回収されず、通気時間を2時間にしても回収率は62%にとどまった。又、テープを長くしても回収率の向上は認められなかった。しかし、再抽出操作(10 cmテープ, 1時間通気)を4回繰り返すことによって回収率は76%に達した。アントラセンでは1.5時間の通気で89%, ナフタセンでは1時間の通気で92%が、分液漏斗壁とテープ(長さ40 cm)からの合計として回収された。ナフタセンの場合、クロロホルム蒸気の代わりに、空気を30分間、通気・循環するだけで、83%が漏斗壁とテープ(40 cm)から回収された。ナフタレンは、その揮発性のために回収率が低い。

1 緒 言

水溶液中の疎水性溶質を濃縮する方法として溶媒抽出法が広く用いられている。最近では、濃縮効率を高める目的で疎水性充てん剤(Amberlite XADあるいはC-18化学結合型)を詰めたカラムが用いられているが、から試験値が高く、充てん剤の前処理を必要とする¹⁾。

テフロンは、それ自体、疎水性であり、疎水性溶質をその表面に吸着する。この性質は、従来、テフロンという材質の持つ欠点として認識されていたが²⁾、逆に、この性質が水溶液中の疎水性溶質の濃縮に利用できれば、テフロン材は新しい濃縮媒体となる可能性がある。しかし、現実には、テフロン材を単に水溶液と接触させるだけでは、溶質を効果的に捕そくすることは期待できない。これを可能にするための一つの工夫は、適当な有機溶媒をテフロン材の表面に薄い層としてあらかじめ保持させ、その有機溶媒層に水溶液中の疎水性溶質を抽出することである。その際、二つの問題がある。第一に、有機溶媒層が独立した相として水中に存在してはならな

い。第二に、テフロン材表面の有機溶媒被膜層が、多量の水溶液と接触している間に、水中に溶け出されてはならない。すなわち、有機溶媒は、独立した相となるほど多量であってはならないが、テフロン材表面を一定の厚みで覆うために絶えず補給されていなければならない。この相反する要求を満たし、従来の溶媒抽出法を持つ簡便さを損うことなく、疎水性溶質をテフロン材表面に捕そくすることを試みた。

ここでは、無電荷金属錯体と多環芳香族炭化水素を対象とした。前者に属するものとして鉄(III)-8-キノリノール(オキシシ)錯体とニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体を、後者に属するものとしてベンゼン核2, 3, 4個が直線型に縮合したナフタレン、アントラセン及びナフタセンを選んだ。

2 実 験

2・1 試薬及び試料の調製

試薬は特に断らないかぎり市販特級品(和光純薬工業)を用いた。

鉄(III)-オキシシ錯体水溶液: 硫酸鉄(III) アンモニウム・二十四水和物の0.1 M ($M \equiv \text{mol dm}^{-3}$) 塩酸水溶

* 熊本大学理学部化学科: 860 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

液とオキシンの酢酸水溶液とから合成した錯体を 120°C で乾燥した後、その一定量を 0.1 M 塩酸に溶かし、 $1.80 \times 10^{-4}\text{ M}$ 鉄(III)-オキシン錯体水溶液とした。その 5 ml を 500 ml の水に加え、 2 M 酢酸ナトリウム水溶液 10 ml を添加し、試料水溶液とした。

ニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体水溶液：硫酸ニッケル水溶液に 6 M 塩酸を加えて酸性とし、 1% ジメチルグリオキシムのエタノール溶液を加えて 80°C の水浴上で錯体を合成する。錯体を 115°C で乾燥後、その一定量をクロロホルムに溶かし、錯体として $3.98 \times 10^{-4}\text{ M}$ となるようにした。その 1.5 ml を 6 M アンモニア水で $\text{pH } 10$ とした 515 ml の水に加え試料水溶液とした。

多環芳香族炭化水素水溶液：ナフタレン（関東化学）、アントラセン（標準品）、ナフタセン（東京化成工業、無規格）のそれぞれ $1.4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ 、 $6.6 \times 10^{-7}\text{ M}$ クロロホルム溶液を調製し、ナフタレンとアントラセンでは 1 ml 、ナフタセンでは 2 ml を 515 ml の水に加え試料水溶液とした（クロロホルムは 500 ml の水に常温で 2.7 ml 溶解するので試料水溶液中にはクロロホルム相は現れない）。

2・2 テフロン製フィルム

疎水性溶質を捕そくする媒体として市販のテフロン製シールテープ（幅 13 mm 、厚さ 0.1 mm 、販売元ニチアス）を適当な長さに切って用いた。ナフタセンの回収実験では、から試験値を抑えるために、テープの両面をクロロホルムで湿らせた濾紙でぬぐった。

2・3 装置

吸光度は日立 100-50 型分光光度計で、蛍光は日本分光 FP-770 分光蛍光光度計で、いずれも光路長 10 mm の石英セルを用いて測定した。有機溶媒蒸気を循環するのにイワキ製空気ポンプ（バイトンダイヤフラム付き、AP-032Z）を用いた。

2・4 濃縮装置と実験操作

2本の試験管（A： $2.8\text{ cm i.d.} \times 25\text{ cm}$ ，B： $2\text{ cm i.d.} \times 18\text{ cm}$ ），筒型分液漏斗（ 6.5 cm i.d. 容量 600 ml ）及び空気ポンプを Fig. 1 に示すようにガラス及びテフロン製チューブ（ 6 mm i.d. ）で連結する。約 10 ml のクロロホルムを試験管（A）に入れる。分液漏斗を装置から取り外し、約 500 ml の試料水溶液を分液漏斗に入れ、水面にテフロンテープを浮かべる。空気ポンプを作動させクロロホルム蒸気を球形のフィルター（ガラスフ

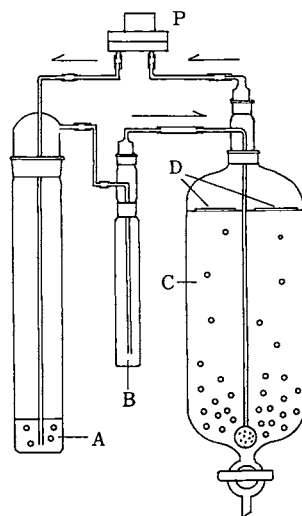


Fig. 1 Schematic diagram used to concentrate hydrophobic solutes

A: chloroform (10 ml) placed in test-tube ($2.8\text{ cm i.d.} \times 25\text{ cm}$); B: trap ($2\text{ cm i.d.} \times 18\text{ cm}$); C: aq. sample solution (500 ml) placed in separatory funnel (6.5 cm i.d. , 600 ml capacity); D: Teflon film (0.1 mm thick, 1.3 cm wide); P: Viton diaphragm air-pump (Iwaki Co., AP-032Z)

ィルター No. 1) を通して発生させながら分液漏斗を装置に接続する。分液漏斗中で細かい気泡が連続して発生するように単巻変圧器の電圧を加減する（流量は毎分 $100 \sim 500\text{ ml}$ 程度）。

一定時間通気した後、ポンプを止め、分液漏斗を下方にずらし、水相を分液漏斗から排出させ、クロロホルム 5 ml でテープと分液漏斗壁を洗う。クロロホルム溶離液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ナフタセンを除き、それぞれの最適波長で吸光度を測定する：鉄(III)-オキシン錯体， 470 nm ；ニッケル(II)-ジメチルグリオキシム， 370 nm ；ナフタレン， 283 nm ；アントラセン， 254 nm 。ナフタセンは励起波長 446.7 nm ，発光波長 479.1 nm で蛍光強度を測定する。

Fig. 1 の B の試験管はクロロホルムの飛まつが分液漏斗に混入するのを防ぐトラップとして用いる。クロロホルム蒸気を通気・循環することによって、水相は 5 分以内でクロロホルムで飽和され、水相中にはクロロホルムの液滴は認められない。

試料水溶液を入れた分液漏斗を装置に接続した後で空気ポンプを作動させた場合、溶質の回収率が幾分低下する傾向が見られた。この原因は不明であるが、ガラスフ

Table 1 Recoveries from 515 ml aq. solutions to glassware and Teflon film (1.3 × 40 cm) after one-hour circulation of air

Solute (amount added/mol)	Recovery, %	
	Glassware and film	Aq. phase
Fe(III)-oxinate (9.00×10^{-7})	5.4	92.5
Ni(II)-dimethylglyoximate (5.97×10^{-7})	13.4	82.7
Naphthalene (1.4×10^{-6})	0	59
Anthracene (2.0×10^{-8})	17	66
Naphthacene (1.3×10^{-9}) [†]	84(83)	4(0)

[†] Recoveries after 0.5-hour circulation of air are shown in the parentheses.

フィルターの内部及び表面での溶質の吸着が関係していると思われる。

2・5 回収率の測定

テープ及び分液漏斗壁からの回収率は、それぞれの溶質の既知量を溶かして調製したクロロホルム溶液（標準溶液）の吸光度あるいは蛍光強度を溶離液のそれと比較して求めた。

水相中の残存率は、テープを取り出した後の水相（廃液）を別の分液漏斗に移し、10 ml のクロロホルムで抽出して求めた。クロロホルム抽出液の吸光度あるいは蛍光強度は、試料水溶液と等容量の純水を Fig. 1 の装置を用いてクロロホルムで飽和させた後、標準溶液 10 ml を加えて抽出したものと比較した。Fig. 1 の A にクロロホルムを入れずに空気のみを循環した実験も行った。この場合、試料水溶液と等容量の純水に標準溶液 10 ml を加えて抽出したものと比較した。

繰り返し実験による回収率及び残存率の相対標準偏差は 6% であった。

3 結 果

3・1 テフロンテープ共存下で空気のみを通気した場合

本研究で対象とした五つの溶質について、空気のみを 1 時間通気・循環し、分液漏斗壁とテフロンテープからの合計回収率を調べた。結果を Table 1 に示す。ナフタセンの回収率が極めて高いのは、大きな表面積を有する平面分子であるこの溶質の高い吸着能に起因すると考えられる。

Table 2 Recoveries from 515 ml aq. solutions to glassware in the absence of Teflon film after one-hour circulation of chloroform vapor

Solute ^{a)}	Recovery, %	
	Glassware ^{b)}	Aq. phase
Fe(III)-oxinate	† 91.0~102 ‡ 12.7~31.9 ¶ 9.7	10.1~6.3 76.6~56.8 74.5
Ni(II)-dimethylglyoximate	‡ 17.9 ¶ 17.7	73.4 78.8
Anthracene	‡ 13	45

a) The amount added is the same as that shown in Table 1. b) Solutes were found to be concentrated on the part of the glassware in contact with the top surface of sample solution. The data specified by signs were obtained using glassware cleaned as follows: †, washed only with water after repeated use for recovery runs; ‡, washed carefully with detergent solution; ¶, filled overnight with chromic acid mixture.

3・2 テフロンテープを共存させずにクロロホルム蒸気を通気した場合

テフロンテープを共存させずに、クロロホルム蒸気を 1 時間通気・循環したときの分液漏斗壁からの回収率を三つの溶質を対象にして調べた。結果を Table 2 に示す。鉄(III)-オキシシ錯体は、他の二つの溶質に比べ、漏斗壁に捕そくされやすい。漏斗壁（おそらく壁面の微細孔）に吸着・残留しているクロロホルム相が影響しているものと思われる。残留クロロホルムは洗剤（中性）による洗浄だけでは完全に取り除くのが難しく、漏斗壁からの回収率は残留相の多寡に依存して変動するものと考えられる。繰り返し使用した漏斗は、時々クロム酸混液を一晩満たして、洗浄するのが望ましい。しかし、テープと漏斗壁からの溶質の合計量を測定するかぎり、使用に先立って、漏斗を洗剤で十分に洗浄すれば、漏斗壁に捕そくされやすい溶質であっても、特に問題とはならない。

3・3 テフロンテープ共存下でクロロホルム蒸気を通気した場合

対象とした五つの溶質の回収率を Table 3 に挙げる。

3・3・1 鉄(III)-オキシシ錯体 クロロホルム蒸気を 1 時間通気すると、ほぼ定量的に分液漏斗壁とテープから回収される。回収率はテープが長くなると若干向

Table 3 Recoveries from 515 ml aq. solutions to glassware and Teflon film after circulation of chloroform vapor

Length of film ^{a)} /cm	Circulation time/h	Recovery, %	
		Glassware and film	Aq. phase
Solute (amount added/mol) : Fe (III)-oxinate (9.00×10^{-7})			
10	1	88.8	10.2
20	1	95.7	9.5
30	1	101	5
Solute (amount added/mol) : Ni (II)-dimethylglyoximate (5.97×10^{-7})			
10	1	32.0	70.0
10	2	61.8	32.5
20	1	34.6	70.3
30	1	38.2	63.0
40	1	42.8	58.0
Solute (amount added/mol) : naphthalene (1.4×10^{-6})			
40	0.5	0	56
40	1	11	20
40	1.5	25	3
40	2	31	6
Solute (amount added/mol) : anthracene (2.0×10^{-8})			
10	1	61	15
10	2	60	7
40	0.5	72	17
40	1	85	8
40	1.5	89	5
40	2	78	1
Solute (amount added/mol) : naphthacene (1.3×10^{-9})			
40	0.5	75	2
40	1	92	2
40	2	75	0

a) Teflon film (seal-tape) of 0.1 mm thick and 1.3 cm wide.

上するが、実用上、20 cm で十分である。この溶質は漏斗壁に吸着されやすいので、テープに選択的に捕そくしようとする際は、漏斗の洗浄に注意する必要がある。

3・3・2 ニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体

回収率は、クロロホルム通気時間を1時間から2時間に延ばすと向上するが、それでも、鉄(III)-オキシム錯体に比べ、著しく低い。回収率はテープ長さ(10~40 cm)にはほとんど依存しない。

この溶質については、溶媒抽出法で用いられている再抽出を実施した。クロロホルム蒸気を1時間通気・循環した後、10 cm のテープをピンセットで取り出し、新たに別の同一長さのテープを試料水溶液に入れ、クロロホルム蒸気を再び1時間通気する。この操作を、試料水溶液を取り替えることなく、合わせて4回繰り返す。4本目のテープを取り出した後、水相を排出させ、漏斗壁に捕そくされている溶質と廃液中に残存している溶質を別々に定量した。結果を Table 4 に示す。4本の

テープからの合計回収率は73%であった。

3・3・3 ナフタレン 漏斗壁とテープからの合計回収率は最高でも31%と低く、しかも、廃液中の残存率との合計が100%より著しく小さい。これは、この溶質が水相から気相中に揮発しやすいためである。

3・3・4 アントラセン 回収率は10 cm のテープよりも40 cm のもののほうが高い。40 cm のテープを用い、クロロホルム蒸気を1.5時間通気したとき最高の回収率(89%)が得られた。通気時間が長くなりすぎると、回収率が低下する傾向が認められる。これは、この溶質の揮発によるものと思われるが、揮発性はナフタレンに比べて低い。

3・3・5 ナフタセン アントラセン同様、通気時間が長くなりすぎると、回収率が低下する傾向が認められる。40 cm のテープを用い、クロロホルム蒸気を1時間通気したとき最高の回収率(92%)が得られた。

Table 4 Successive extraction of Ni(II)-dimethylglyoximate to a 10-cm Teflon film after one-hour circulation of chloroform vapor[†]

Extraction No.	Recovery, %		
	Film	Glassware	Aq. phase
1	32.0		
2	24.0		
3	11.3		
4	6.1		
		2.3	26.5

[†] The amount of the solute added : 5.97×10^{-7} mol. Sample volume : 515 ml. Size of Teflon film : 0.1 mm thick, 1.3 cm wide. Every 1 h of chloroform vapor circulation, the Teflon film was replaced by a new one. After the fourth extraction, the solute was recovered separately from the glassware and waste aq. phase.

4 考 察

Table 1 と Table 3 を比較すると, 本研究で対象とした溶質 (ナフタセンを除く) を濃縮するうえで, クロロホルム蒸気を通気するのが有効であることが分かる. クロロホルムの代わりにベンゼン蒸気を通気しても, クロロホルムの場合とほぼ同じ結果が得られた. 水相中に高濃度に存在し (25°C で 100 g の水にクロロホルムは 0.82 g, ベンゼンは 0.16 g 溶ける), 常に補給されている有機溶媒分子がテフロン材 (及び分液漏斗壁) の表面を覆い, 有機溶媒の薄い層から成る液相を形成し, 溶質はこの相と水相との間で分配されると考える. すなわち, 本濃縮法は通常の溶媒抽出の機構によって説明される.

無電荷金属錯体であっても, 鉄(III)-オキシシ錯体のように回収率の高いものとニッケル(II)-ジメチルグリオキシシ錯体のように 1 回の操作では満足できる回収率が得られないものがある. これは有機溶媒と水との間の溶質の分配係数の大小に関係しているものと考えられる. 有機溶媒としてクロロホルムを用いたときの分配係数は, 前者の 1×10^5 に対して, 後者は 4×10^2 と著しく小さい³⁾. 分配係数の小さい溶質を 1 回の操作で定量的に濃縮するには, テフロンテープを覆っているクロロホルム層の厚みが不足しているものと思われる. 分配係数の大小とテフロンテープへの抽出されやすさとの相関関係については今後, 検討するつもりである.

鉄(III)-オキシシ錯体の着色部位の観察から, 分液漏斗の器壁のうち試料水溶液の液面と接する部分のみが溶

質の濃縮に関与していることが分かった. 濃縮媒体として用いるテフロン材は水面に浮くものでなければならない. テフロン製小球 (直径 2~3 mm) を試料水溶液中に沈めた実験を行ったが, 球を重量で最大 50 g に増やしても, 溶質の回収率は極めて低かった. テフロン材として, ここではシールテープを用いたが, そのほかに, 多孔質薄膜のような材質も有望と思われる.

Table 1 と Table 2 のアントラセンの結果から分かるように, 通気過程での揮発性溶質の試料水溶液からの損失は, テフロンテープの存在によって, ある程度防がれるが, ナフタレンのような揮発性の高い溶質には本濃縮法は適用できない. 又, メチレンブルーと過塩素酸イオンを用いた予備実験の結果, イオン対抽出の対象となる溶質は本法による濃縮が期待できないことが分かった.

文 献

- 1) G. A. Junk, M. J. Avery, J. J. Richard: *Anal. Chem.*, **60**, 1347 (1988).
- 2) D. K. Keeley, M. A. Hoffpauir, J. R. Meriwether: *Anal. Chem.*, **58**, 1259 (1986).
- 3) E. B. Sandell, H. Onishi: "Photometric Determination of Traces of Metals, General Aspects", pp. 375, 422 (1978), (John Wiley & Sons Inc., New York).

☆

Concentration of hydrophobic solutes in water on polytetrafluoroethylene film by circulating chloroform vapor in closed system. ISAO SANEMASA, Takuo TOCHIHARA and Toshio DEGUCHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860)

A new method to collect hydrophobic solutes dissolved in water on the surface of polytetrafluoroethylene (Teflon) film is proposed. A test-tube (2.8 cm i.d. \times 25 cm) containing 10 ml of chloroform and a cylindrical separatory funnel (6.5 cm i.d., 600 ml capacity) containing 500 ml of aq. sample solution were connected together with a Viton diaphragm airpump. A Teflon-seal-tape of suitable length (0.1 mm thick, 1.3 cm wide) was placed on the water surface. The chloroform vapor generated by bubbling air was dispersed through the aq. phase via a sintered glass ball and circulated in the closed system. The aq. phase was saturated with chloroform without any excess chloroform in the liquid state. After one- to two-hour circulation of the chloroform vapor, the aq. solution was drained out of the separatory funnel and a 5 ml portion of chloroform was poured into the funnel to rinse the film left and the glassware wall. As hydrophobic solutes, Fe(III)-8-hydroxyquinolate, Ni(II)-dimethylglyoximate, naphthalene, anthracene and naphthacene were examined. Recoveries of Fe(III)-8-hydroxyquinolate were quite satisfactory: 89 and 96% were reco-

vered by using a 10 and a 20 cm length of film, respectively, after one-hour circulation of chloroform vapor. The recovery of Ni(II)-dimethylglyoximate was unsatisfactory: only 32 and 62% were recovered by using a 10 cm length of film, after one- and two-hour circulation, respectively. For this solute, however, successive extraction can be applied to improve the recovery. By using a 40 cm length of film, 89% of the anthracene and 92% of the naphthacene were recovered after 1.5- and one-hour circulation, respectively. In the case of naphthacene, 83% was recovered from the 40 cm long film and the glassware by circulating air, instead of chloroform vapor, for 0.5 h. The recovery of naphthalene was quite unsatisfactory because of its high volatility. The mechanism of the present concentration method may be similar to that of conventional solvent extraction: chloroform molecules, being supplied continuously to the

aq. solution, cover the surface of the Teflon film and the glassware to form a thin organic solvent layer which takes part in the partition of hydrophobic solutes. Solutes were found to be concentrated on the part of the glassware in contact with the top surface of the sample solution. The Teflon material to be used for the present purpose should be such that it floats in water.

(Received March 7, 1989)

Keyword phrases

concentration of hydrophobic solutes; solvent extraction on Teflon film surface; Fe(III)-8-hydroxyquinolate; naphthalene; Ni(II)-dimethylglyoximate; anthracene; naphthacene.
